

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

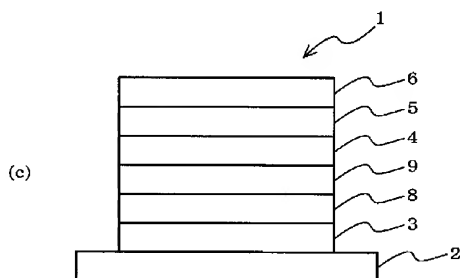
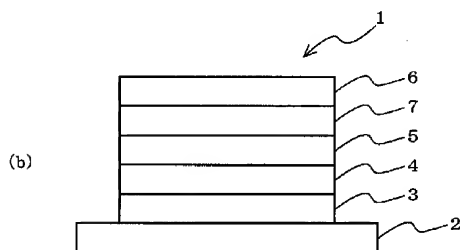
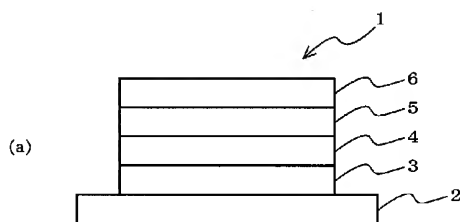
(10) 国際公開番号
WO 2005/086538 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05B 33/14, 33/22 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000862 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川村 久幸
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 24 日 (24.01.2005) (KAWAMURA, Hisayuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県
(25) 国際出願の言語: 日本語 袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 順毛 直
(26) 国際公開の言語: 日本語 憲 (JUNKE, Tadanori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県
(30) 優先権データ: 袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 福岡 賢一
特願2004-062772 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP (FUKUOKA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖
特願2004-070075 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産 株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が 都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビ
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, ル 3 階 Tokyo (JP).
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

/ 続葉有 /

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置



(57) Abstract: An organic EL device (1) comprising at least a negative electrode (3), a light-emitting layer (4), a hole injection layer (5) and a positive electrode (6) sequentially formed on a substrate (2) in this order is disclosed wherein the hole injection layer (5) contains a metal oxide. Also disclosed is an organic electroluminescent device wherein at least a negative electrode, a light-emitting layer, a metal oxide layer and a positive electrode are sequentially formed on a substrate in this order. Examples of such a metal oxide include oxides of metals of may include oxides of group III-XIII metals in the long form periodic table.

(57) 要約: 基板 2 上に、少なくとも陰極 3、発光層 4、正孔注入層 5、及び陽極 6 をこの順に積層し、正孔注入層 5 が金属酸化物を含む有機 EL 素子 1、及び基板上に、少なくとも陰極、発光層、金属酸化物層及び陽極を、この順で積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。金属酸化物の例として、金属酸化物が、長期周期表 3 ~ 13 属の金属の酸化物が挙げられる。

WO 2005/086538 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は、民生用及び工業用のディスプレイ、具体的には、携帯電話、PDA、カーナビ、モニター、TV等のディスプレイとして好適な、有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子及び表示装置に関する。

背景技術

- [0002] 有機EL表示装置は、対向する電極間に発光層を挟持した有機EL素子から構成されている。有機EL素子の両電極間に電圧を印加すると、一方の電極から注入された電子と他方の電極から注入されたホールとが、発光層で再結合する。発光層中の有機発光分子は、再結合エネルギーによりいったん励起状態となり、その後、励起状態から基底状態に戻る。この際に放出されるエネルギーを光として取り出すことにより、有機EL素子は発光する。
- [0003] 有機EL素子は基板上に形成されるが、光の取り出し側により二つのタイプに大別される。即ち、基板の反対側から光を取り出すトップエミッションタイプと、基板側から光を取り出すボトムエミッションタイプである。基板にTFT(薄膜トランジスタ)を形成する場合は、ボトムエミッションタイプではTFTが光の取り出しを妨げるため、トップエミッションタイプが好ましい。この場合、光取出し方向に透明な電極を配置する必要がある。有機EL素子では、一般に透明電極としてITOが用いられることが多いが、ITOの仕事関数は4.5eV以上と高く、陰極として好ましい仕事関数(4eV以下)と大きな差がある。そこで、基板／TFT／陰極／発光層／陽極の順に積層し、陽極としてITOを用いる有機EL素子が考えられる。しかし、ITOを製膜するには基板温度を200℃以上でスパッタリングする必要がある。このため、陽極をITO膜にする場合には、発光層が損傷を受けたり、有機EL素子の層構造が変化するため、発光効率の低下、リーク電流の発生、素子寿命低下等の問題が発生することがあった。
- [0004] そのため、正孔注入層の上に、保護膜として金属薄膜を形成し、その保護膜の上

に透明陽極を形成することが提案されている(例えば、特開平06-290873号公報)。
。

[0005] 一方、透明電極と様々な層を組み合わせることが提案されている。例えば、特開平08-185984号公報では、金属薄膜と透明電極層が、特開平10-162959号公報では、金属薄膜と非晶質透明電極層が、特開平10-294182号公報では、金属薄膜と非晶質透明電極層と金属が、特開平2000-048966号公報では、金属薄膜と半導体薄膜が開示されている。

発明の開示

[0006] しかしながら、発光層を保護して有機EL素子の寿命を長くするための方法として、さらに他の方法が求められていた。

本発明の目的は、安定性が高く、寿命の長い有機EL素子及び有機EL表示装置を提供することである。

[0007] 本発明者らは鋭意研究の結果、有機EL素子の陽極と発光層の間の領域(正孔注入・輸送領域)に、金属酸化物を含んだ層、具体的には、正孔注入層に金属酸化物を含ませた(ドーピング)層、又は発光層を保護するための金属酸化物層を形成することによって、寿命の長い有機EL素子を作製できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の有機EL素子及び有機EL表示装置が提供できる。

- [0008] 1. 基板上に、少なくとも陰極、発光層、正孔注入層、及び陽極をこの順に積層し、前記正孔注入層が金属酸化物を含む有機EL素子。
2. 前記正孔注入層の厚みが40〜1000nmである1に記載の有機EL素子。
3. 前記金属酸化物が、長期周期表3〜13属の金属の酸化物である1又は2に記載の有機EL素子。
4. 前記金属酸化物が、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムからなる群から選択される1種又は2種以上の金属酸化物である1〜3のいずれかに記載の有機EL素子。
5. 前記正孔注入層に金属酸化物が0.01〜50atm%含まれる1〜4のいずれかに記載の有機EL素子。

6. 前記正孔注入層と前記陽極の間に、保護層が設けられている1〜5のいずれかに記載の有機EL素子。
7. 前記保護層が、金属である6に記載の有機EL素子。
8. 前記保護層が、Ag、Au、又はこれらの合金である6に記載の有機EL素子。
9. 前記保護層が、半導体である6に記載の有機EL素子。
10. 前記保護層が、絶縁体である6に記載の有機EL素子。
11. 前記陰極と前記発光層の間に、絶縁層が設けられている1〜10のいずれかに記載の有機EL素子。
12. 前記陰極と前記発光層の間、又は前記絶縁層と前記発光層の間に、電子輸送層が設けられている1〜11のいずれかに記載の有機EL素子。
13. 基板上に、少なくとも陰極、発光層、金属酸化物層及び陽極を、この順で積層してなる有機EL素子。
14. 前記金属酸化物層が、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化銅からなる群から選択される少なくとも1種からなる13に記載の有機EL素子。
15. 前記陽極が、基板側から導電膜と保護膜をこの順で積層したものである13又は14に記載の有機EL素子。
16. 前記保護膜が、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb及びBiからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物からなる15に記載の有機EL素子。
17. 前記保護膜が、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er及びYbからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物からなる15に記載の有機EL素子。
18. 前記保護膜が光透過性である15〜17のいずれかに記載の有機EL素子。
19. 前記導電層と前記保護膜の間に、金属層が設けられている15〜18のいずれかに記載の有機EL素子。
20. 前記金属酸化物層と前記陽極との間、又は前記発光層と前記金属酸化物層との間に、金属層が設けられている13〜19のいずれかに記載の有機EL素子。

21. 前記金属層が、Mg、Ag及びZrから選択される少なくとも1種を含む合金からなる19又は20に記載の有機EL素子。

22. 前記陰極が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される少なくとも1種の金属と、金属酸化物からなる13〜21のいずれかに記載の有機EL素子。

23. 前記陰極に含まれる金属酸化物が、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_{2-4}\text{O}_4$ 、 Er_xNbO_3 、 La_xTiO_3 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 及び Sr_xCrO_3 ($x=0.2\sim5$) からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物である22に記載の有機EL素子。

24. 前記陰極に含まれる金属酸化物が、 A_xMoO_3 ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2\sim5$)、及び $\text{A}_x\text{V}_{2-5}\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2\sim5$) から選択される少なくとも1種の金属酸化物である22に記載の有機EL素子。

25. 前記陽極が透明電極であり、前記陰極が反射電極である1〜24のいずれかに記載の有機EL素子。

26. 上記1〜25のいずれかに記載の有機EL素子を含んで構成される表示装置。

[0009] 本発明によれば、正孔注入層に金属酸化物を含ませること、又は陽極−発光層間に金属酸化物層を形成することにより、安定性が高く、寿命の長い有機EL素子及び有機EL表示装置を提供できる。特に、発光層を保護するために正孔注入層を厚くしても、正孔注入層の厚膜化による電圧上昇を、金属酸化物により防ぐことができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の有機EL素子の第一実施形態を示す図である

[図2]本発明の有機EL素子の第二実施形態を示す図である

発明を実施するための最良の形態

[0011] [第一実施形態]

図1は、本発明の有機EL素子の第一実施形態を示す図である。

本実施形態の特徴は、正孔注入層に、金属酸化物を含むことである。金属酸化物を含むことにより、正孔注入層を厚くしても駆動電圧の上昇を制御できる。

本実施形態は、図1(a)に示すように、基板2上に、少なくとも陰極3、発光層4、正孔注入層5、及び陽極6をこの順に積層している有機EL素子1であり、必要に応じて、介在層を設けることができる。

[0012] 例えば、図1 (b)に示すように、正孔注入層5と陽極6の間に、陽極形成時の正孔注入層へのスパッタリングダメージ防止のために、保護層7を設けることができる。また、図1 (c)に示すように、陰極3と発光層4の間に、陰極と有機化合物の付着性改善、リーク電流防止のために、絶縁層9、さらに、電子注入性を高めるために、電子注入層8を設けることができる。

[0013] 本実施形態の有機EL素子では、後述する正孔注入材料に金属酸化物を添加して正孔注入層を形成する。尚、正孔注入層を2層以上積層して形成した場合、正孔注入層の少なくとも一層が金属酸化物を含んでいればよい。

金属酸化物は、長期周期律表3〜13族の金属元素の酸化物が好ましい。これらの中でも酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムが好適である。

[0014] 正孔注入層に対する金属酸化物の添加量は0.01〜50atm%であることが好ましい。より好ましくは、0.05〜30atm%、さらに好ましくは、0.1〜10atm%である。

正孔注入層としての膜厚は、陽極の成膜時のダメージを回避するために、40nm〜1000nmにすることが好ましい。より好ましくは60〜300nm、さらに好ましくは100〜200nmである。

[0015] 金属酸化物を含む正孔注入層を形成する方法としては、有機EL素子作製に用いられるような公知の方法を用いることができる。例えば、蒸着、スパインコート、スパッタリング、インクジェット等がある。

蒸着法により形成する場合は、三酸化モリブデンや五酸化バナジウム等が好適に用いられる。

尚、本実施形態の有機EL素子を形成する、金属酸化物層以外の構成部材の説明については、後述する。

[0016] 第一実施形態について、図1以外の有機EL素子の代表的な構成例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

(i) 陰極／発光層／正孔注入層／保護層／陽極

(ii) 陰極／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／保護層／陽極

(iii) 陰極／電子注入層／発光層／正孔注入層／保護層／陽極

(iv)陰極／電子注入層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／保護層／陽極

(v)陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔注入層／保護層／陽極

(vi)陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／保護層／陽極

これらの中で(v), (vi)の構成が好ましい。

[0017] [第二実施形態]

図2は、本発明の有機EL素子の第二実施形態を示す図である。

本実施形態の特徴は、陽極-発光層間に金属酸化物層を形成したことである。

本実施形態は、図2(a)に示すように、基板2上に、少なくとも陰極3、発光層4、金属酸化物層5'、及び陽極6をこの順に積層している有機EL素子1'である。この有機EL素子1は、発光層4の上にある金属酸化物層5'の上に陽極6を形成できるので、陽極6をスパッタリング等により形成する際に、発光層4が損傷を受けるのを防ぐことができる。

[0018] 本発明の有機EL素子1'は、必要に応じて、介在層を設けることができる。例えば、図2(b)に示すように、金属酸化物層5'と陽極6の間に、発光効率を向上させるために、金属層10を設けることができる。

[0019] また、図2(c)に示すように、陽極6を導電膜6aと保護膜6bから構成することもできる。このように構成することにより、酸素や水分による有機EL素子のダメージを防止することができる。

[0020] 本実施形態において、金属酸化物層を形成する金属酸化物は、長期周期律表3-13族の金属元素の酸化物が好ましい。これらの中でも、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化銅からなる群から選択される少なくとも1種からなる金属酸化物が好適である。

[0021] 金属酸化物層を形成する方法としては、有機EL素子作製に用いられるような公知の方法で発光層にダメージを与えない方法を用いることが好ましい。例えば、蒸着、スパインコート、インクジェット等である。

蒸着法により形成する場合は、三酸化モリブデン等が好適に用いられる。

膜厚は特に制限はないが、0.1nm〜10 μ mが好ましく、より好ましくは1nm〜1000nmである。

尚、本実施形態の有機EL素子を形成する、金属酸化物層以外の構成部材の説明については、後述する。

[0022] 第二実施形態について、図2以外の有機EL素子の代表的な構成例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

(i) 陰極／発光層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(ii) 陰極／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(iii) 陰極／電子注入層／発光層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(iv) 陰極／電子注入層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(v) 陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(vi) 陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極

(vii) 陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属酸化物層／金属層／陽極

(viii) 陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属層／金属酸化物層／陽極

(ix) 陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／金属酸化物層／導電層／金属層／保護層

これらの中で(v), (vi)の構成が好ましい。

[0023] 尚、図1及び図2において、有機EL素子は、光を基板2と反対側から取り出すトップエミッションタイプでもよく、光を基板2側から取り出すボトムエミッションタイプでもよい。トップエミッションタイプのときは、陽極が透明電極であり、陰極が反射電極である。ボトムエミッションタイプのときは、陽極が反射電極であり、陰極が透明電極である。

[0024] 以下に、上述した第一及び第二実施形態の有機EL素子の各部材について説明する。

(1) 基板

本発明の有機EL素子は基板上に作製する。

基板としてはガラス板、ポリマー板等が好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が好ましい。ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等が好ましい。

[0025] (2) 陽極

陽極は、4.5eV以上の仕事関数を有するものが好ましい。陽極の例として、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等があげられる。この中で、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)は室温で成膜できること、非晶質性が高いので陽極の剥離等が起きにくいことから特に好ましい。

[0026] 陽極のシート抵抗は、 $1000\ \Omega/\square$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $800\ \Omega/\square$ 、さらに好ましくは、 $500\ \Omega/\square$ である。

陽極から発光を取出す場合には、陽極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。より好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

[0027] 陽極を、導電膜と保護膜を積層して形成する場合は、導電膜は、陽極に用いられる材料から適宜選択できる。保護膜は、好ましくは、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb及びBiからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物から形成される。また、好ましくは、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er及びYbからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物から形成される。

[0028] 発光層からの発光を陽極側から取り出す場合には、保護膜が光透過性であることが好ましい。具体的には、発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。より好ましくは、30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

[0029] 陽極の膜厚は材料にもより最適値が異なるが、通常10nm〜1 μ m、好ましくは10〜200nmの範囲で選択される。

陽極の製膜は、公知の製膜方法であれば特に制限されない。好ましくは、蒸着法

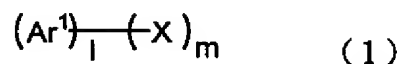
やスパッタリング法、塗布法がよい。

[0030] (3) 発光層

発光層を形成する方法としては、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

[0031] 発光層に用いられる材料は、長寿命な発光材料として公知のものをを用いることが可能であるが、式(1)で示される材料を発光材料として用いることが望ましい。

[化1]



(式中、 Ar^1 は核炭素数6〜50の芳香族環、Xは置換基、lは1〜5の整数、mは0〜6の整数である。)

[0032] Ar^1 は、具体的には、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

[0033] 好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

[0034] さらに好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環等が挙げられる。

[0035] Xは、具体的には、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もし

くは無置換の炭素数1〜50のカルボキシル基、置換又は無置換のスチリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等である。

[0036] 置換もしくは無置換の核炭素数6〜50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0037] 好ましくはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0038] 置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基

ル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンス

ロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*t*-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*t*-ブチル-1-インドリル基、4-*t*-ブチル-1-インドリル基、2-*t*-ブチル-3-インドリル基、4-*t*-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

- [0039] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル

基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

- [0040] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基は-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル

基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0041] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0042] 置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基は-OY'と表され、Y'の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、*p*-ターフェニル-4-イル基、*p*-ターフェニル-3-イル基、*p*-ターフェニル-2-イル基、*m*-ターフェニル-4-イル基、*m*-ターフェニル-3-イル基、*m*-ターフェニル-2-イル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*p*-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチ

ルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナ

ンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*t*-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*t*-ブチル-1-インドリル基、4-*t*-ブチル-1-インドリル基、2-*t*-ブチル-3-インドリル基、4-*t*-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

- [0043] 置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基は“SY”と表され、Y”の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル

基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-

9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*tert*-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*tert*-ブチル-1-インドリル基、4-*tert*-ブチル-1-インドリル基、2-*tert*-ブチル-3-インドリル基、4-*tert*-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

[0044] 置換もしくは無置換の炭素数1〜50のカルボキシル基は $-\text{COOZ}$ と表され、Zの例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0045] 置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

[0046] ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

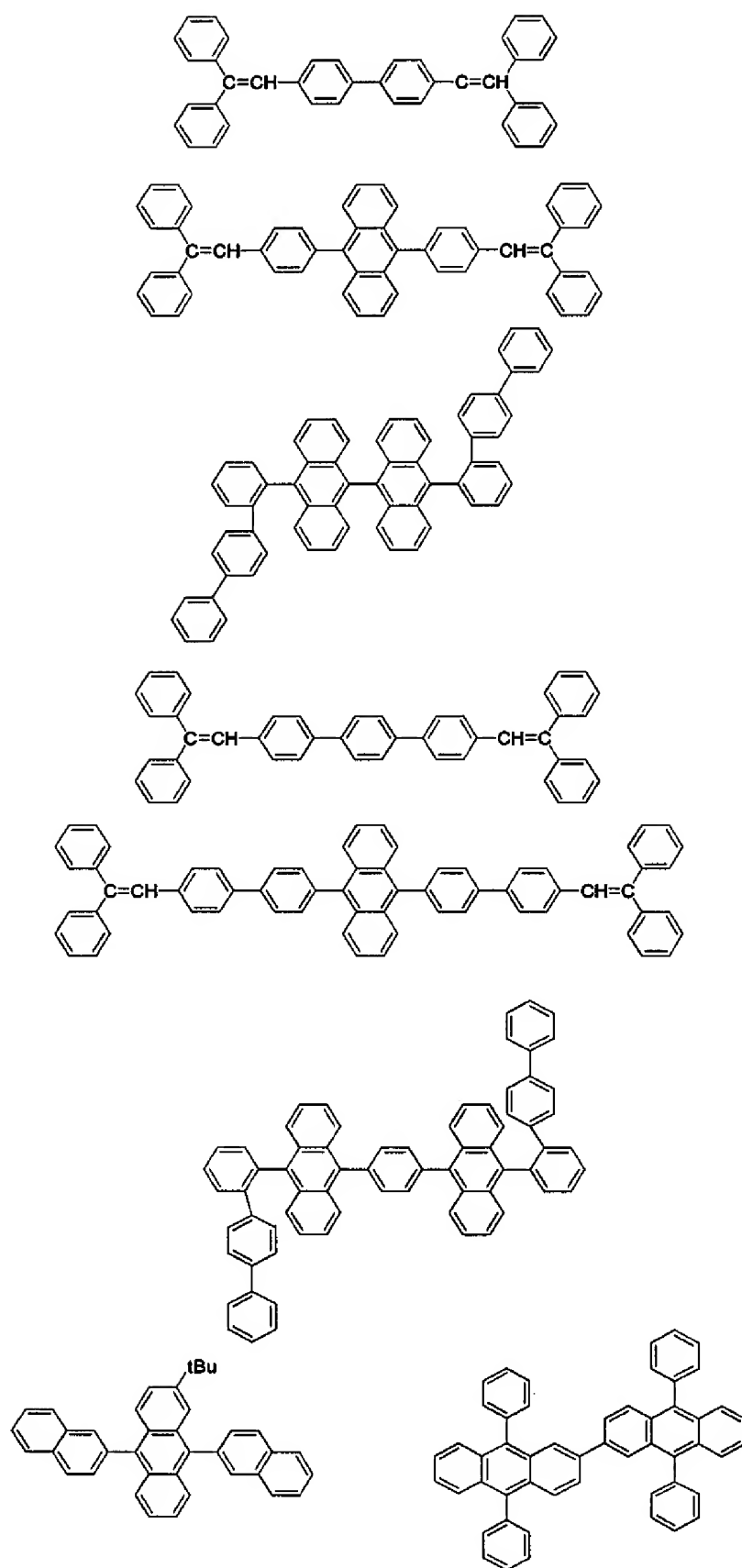
lは、1〜5、好ましくは1〜2の整数である。mは、0〜6、好ましくは0〜4の整数である。

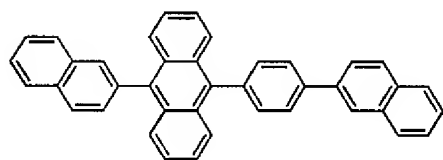
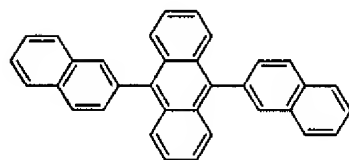
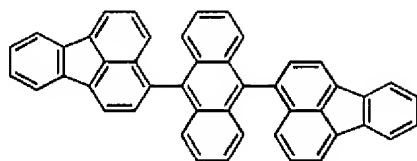
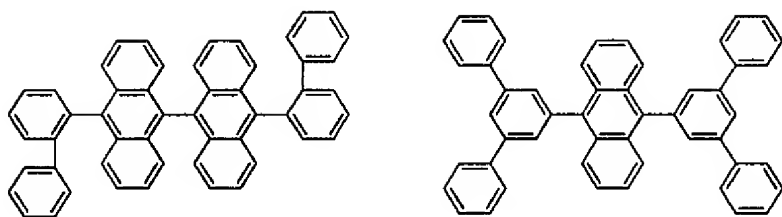
[0047] 尚 $l \geq 2$ の時、l個の Ar^1 はそれぞれ同じでも異なっても良い。

また $m \geq 2$ の時、m個のXはそれぞれ同じでも異なっても良い。

[0048] 式(1)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。

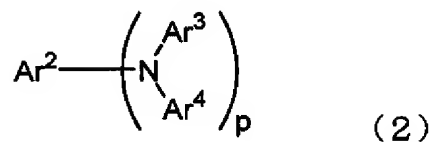
[化2]





[0049] 発光層に蛍光性化合物をドーパントとし添加し、発光性能を向上させることができる。ドーパントは、それぞれ長寿命等パント材料として公知のものを用いることが可能であるが、式(2)で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが好ましい。

[化3]



(式中、 $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$ は置換又は無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換又は無置換のスチリル基、 p は1～4の整数である。)

[0050] 置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フ

エナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

[0051] 好ましくはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

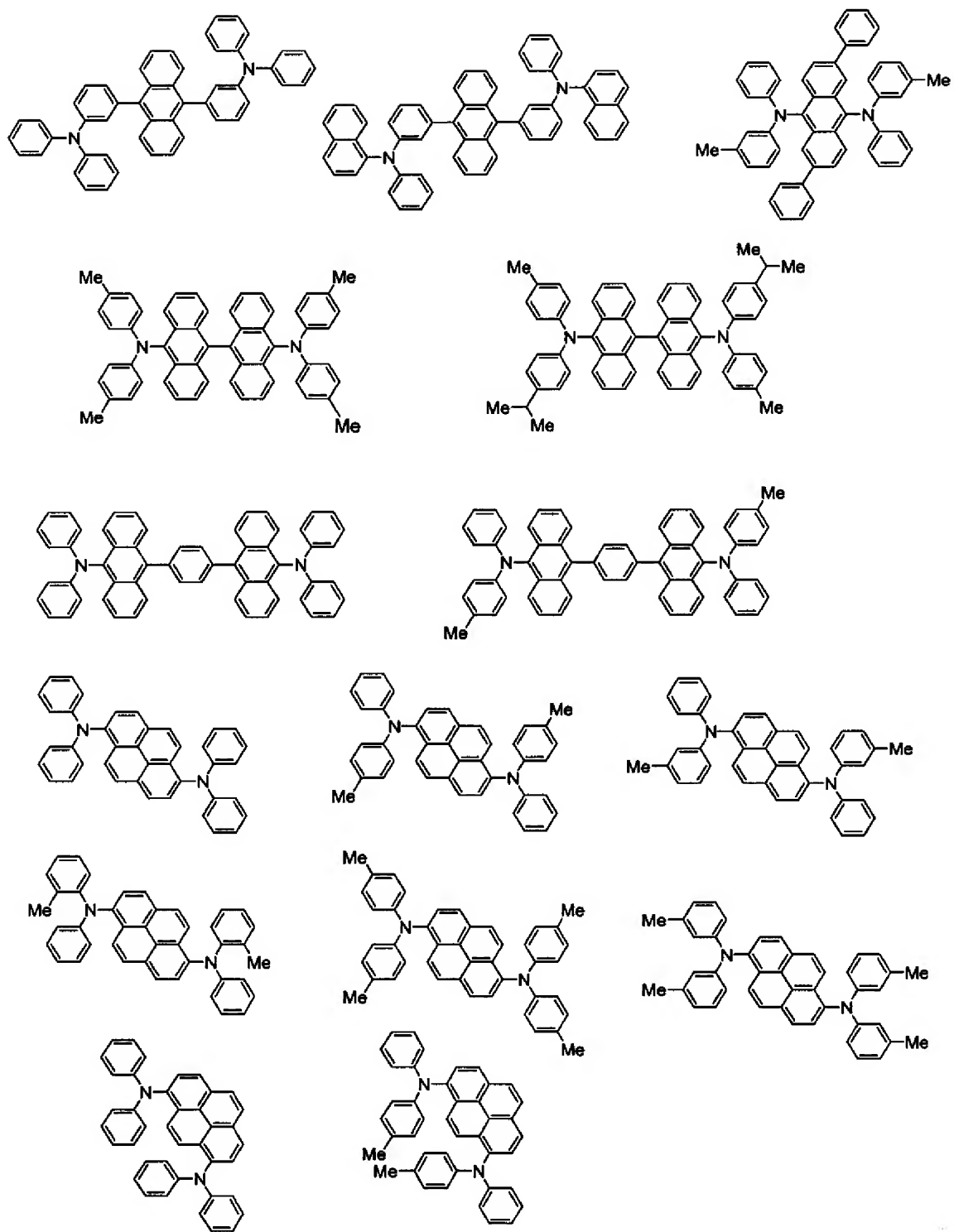
[0052] 置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

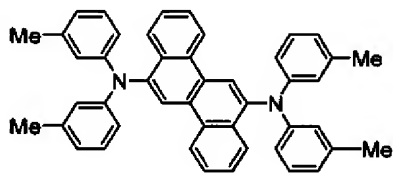
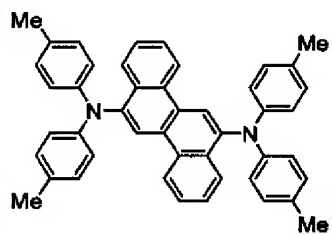
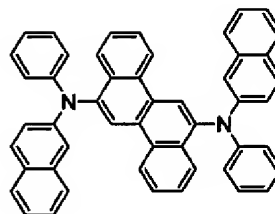
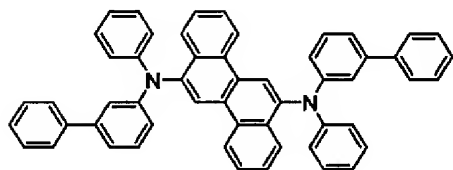
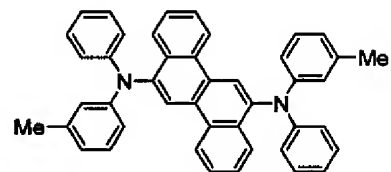
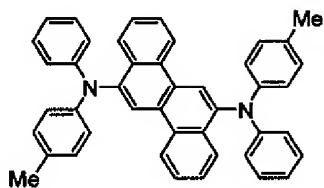
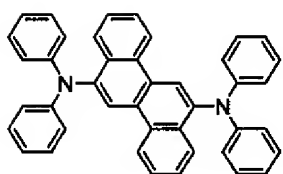
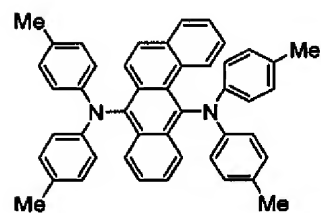
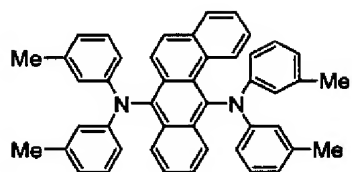
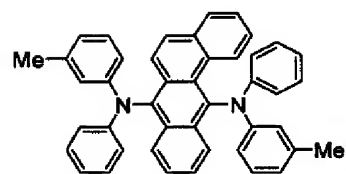
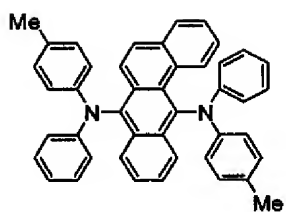
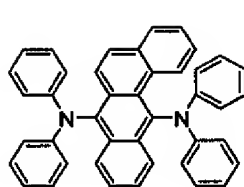
[0053] pは1〜4の整数である。

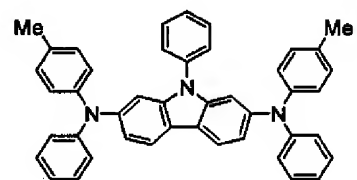
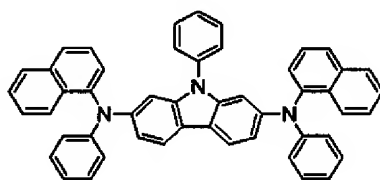
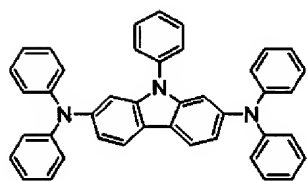
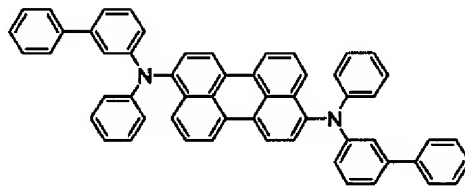
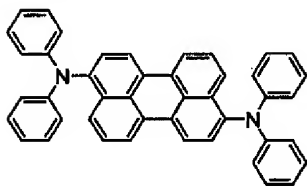
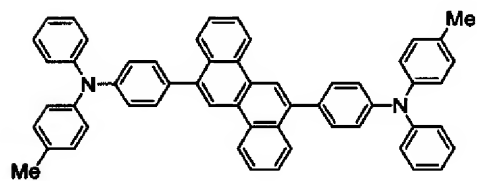
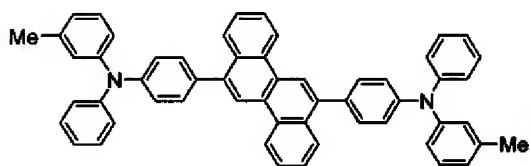
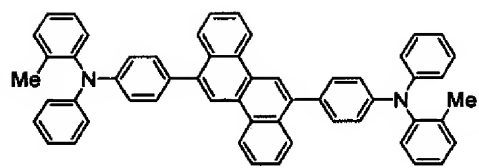
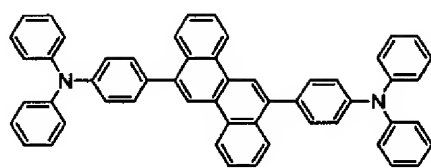
尚、 $p \geq 2$ の時、p個の Ar^3 、 Ar^4 はそれぞれ同じでも異なっても良い。

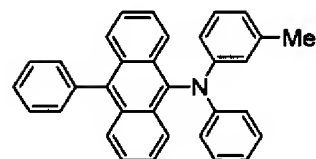
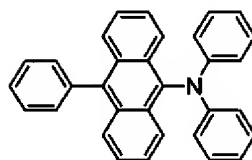
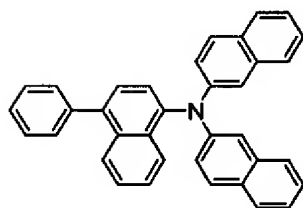
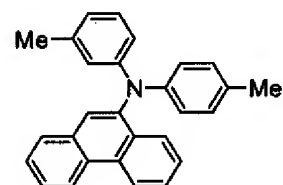
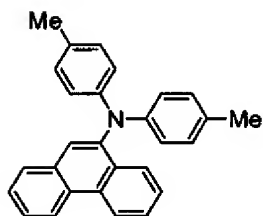
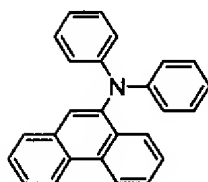
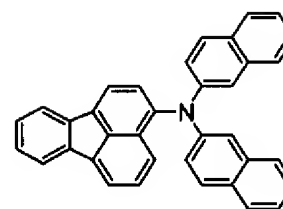
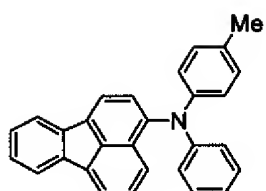
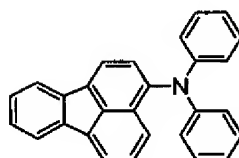
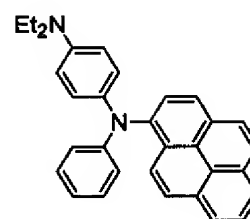
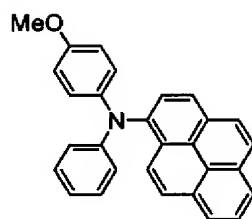
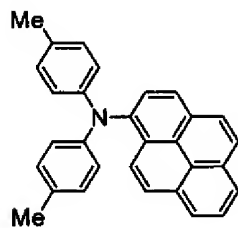
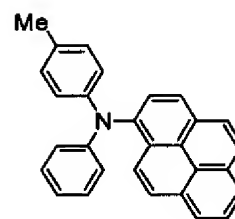
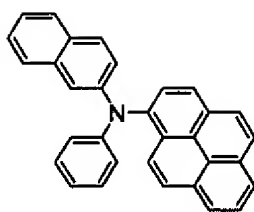
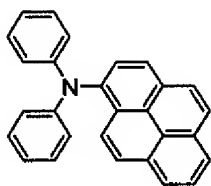
[0054] 式(2)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。

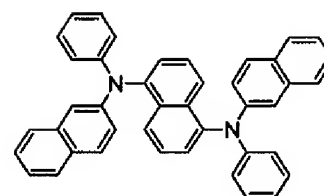
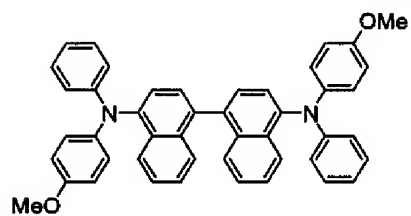
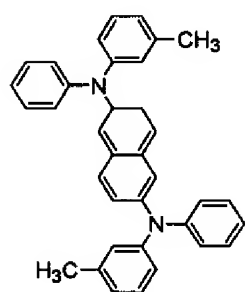
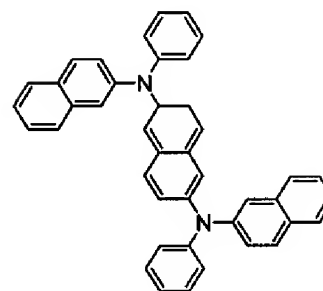
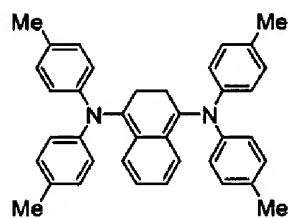
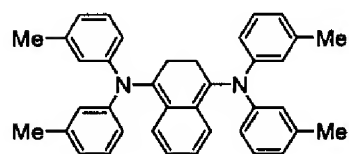
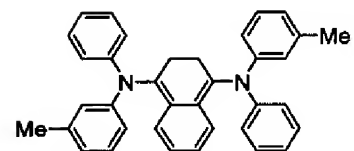
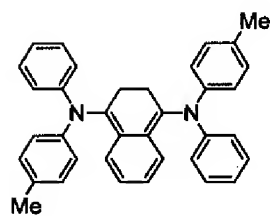
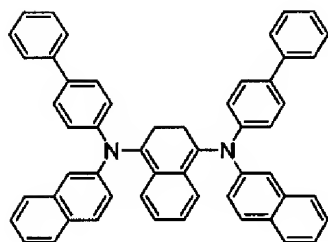
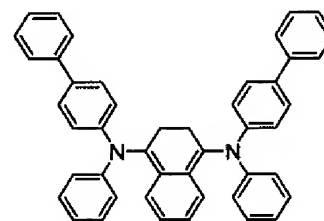
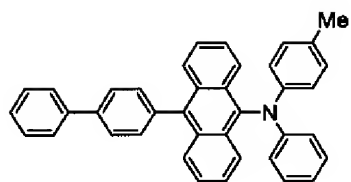
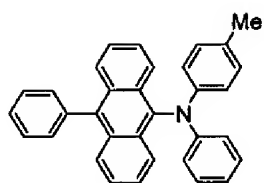
[化4]

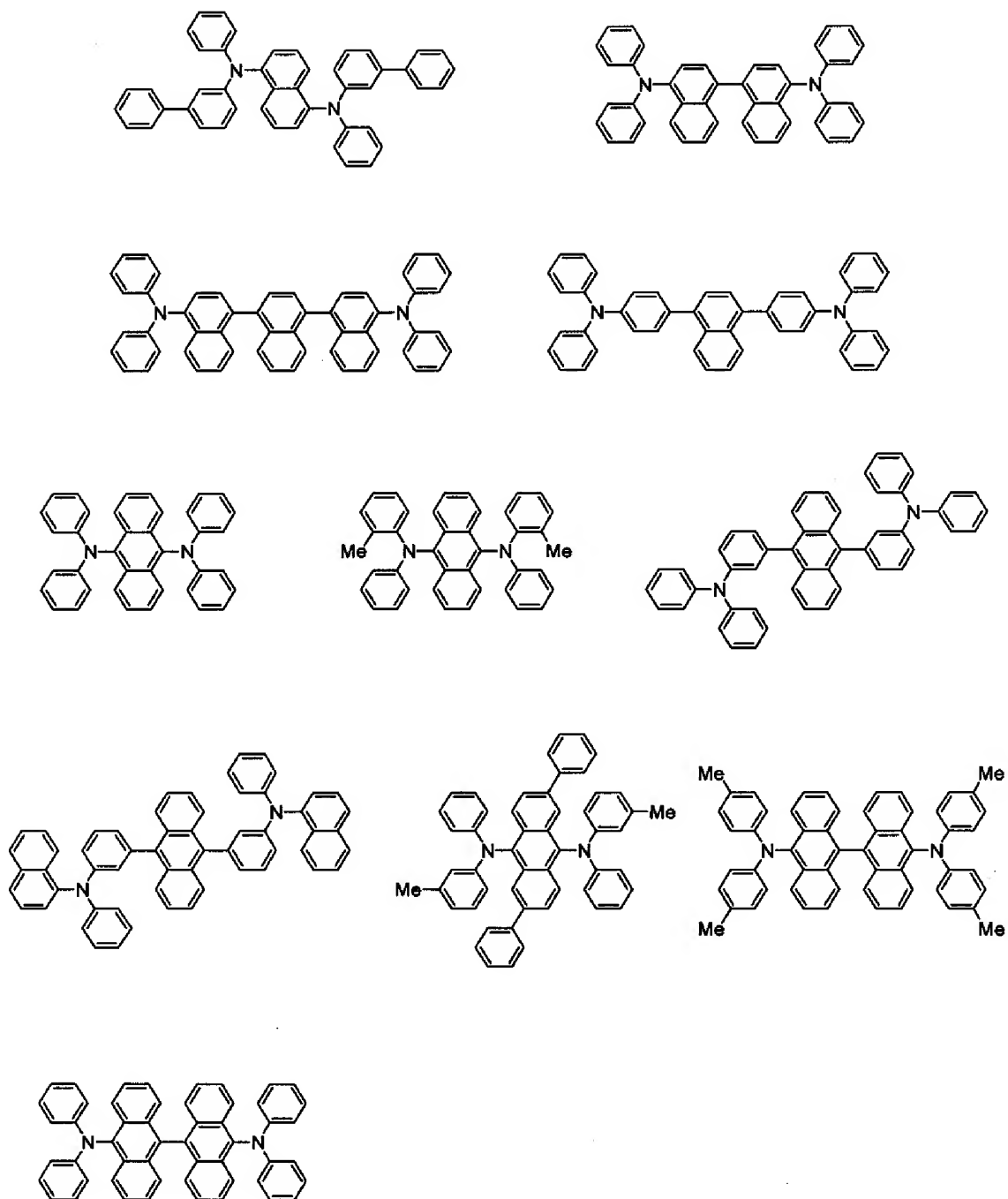












[0055] (4) 正孔輸送層

本発明では、発光層と正孔注入層の間に正孔輸送層を設けることができる。

正孔輸送層は、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましい。即ち、正孔の移動度が、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上であると好ましい。

- [0056] 正孔輸送層を形成する材料としては、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。
- [0057] 具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3, 112, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等の開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、

同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

[0058] 正孔輸送層は上述した化合物を、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により形成することができる。正孔輸送層の膜厚は特に制限されないが、好ましくは5nm〜5 μ m、特に好ましくは5〜40nmである。正孔輸送層は上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよい。また、別種の化合物からなる正孔輸送層を積層したものであってもよい。

[0059] (5) 正孔注入層

正孔注入層を形成する材料としては正孔輸送層と同様の材料を使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等)に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0060] また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下NPDと略記する)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

[0061] また芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。また有機半導体層も正孔注入層の一部で

あるが、これは発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ 以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

これらの正孔注入層材料に上述した金属酸化物を添加することによって、本発明の第一実施形態の有機EL素子の正孔注入層が形成できる。

[0062] 正孔注入層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により形成することができる。

正孔注入層としての膜厚は、陽極の成膜時のダメージを回避するために、40nm～1000nmにすることが好ましい。より好ましくは60～300nm、さらに好ましくは100～200nmである。

[0063] 正孔注入層は上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよい。又は、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

[0064] (6) 電子輸送層

本発明では、陰極と発光層の間に電子輸送層を設けることができる。

電子輸送層は数nm～数 μm の膜厚で適宜選ばれるが、 $10^4\sim 10^6\text{V}/\text{cm}$ の電界印加時に電子移動度が $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上であるものが好ましい。

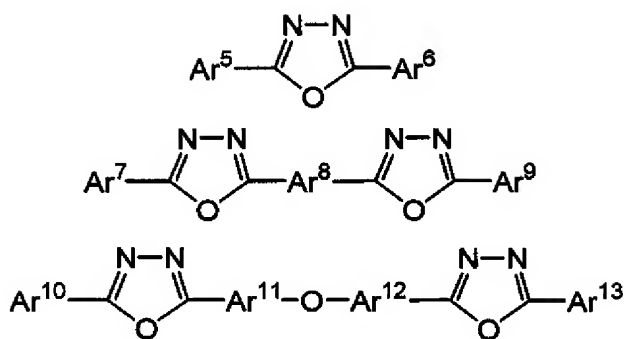
[0065] 電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシニン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

[0066] 例えば発光材料の項で記載したAlqを電子注入層として用いることができる。

[0067] 一方オキサジアゾール誘導体としては、下記の式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

[化5]

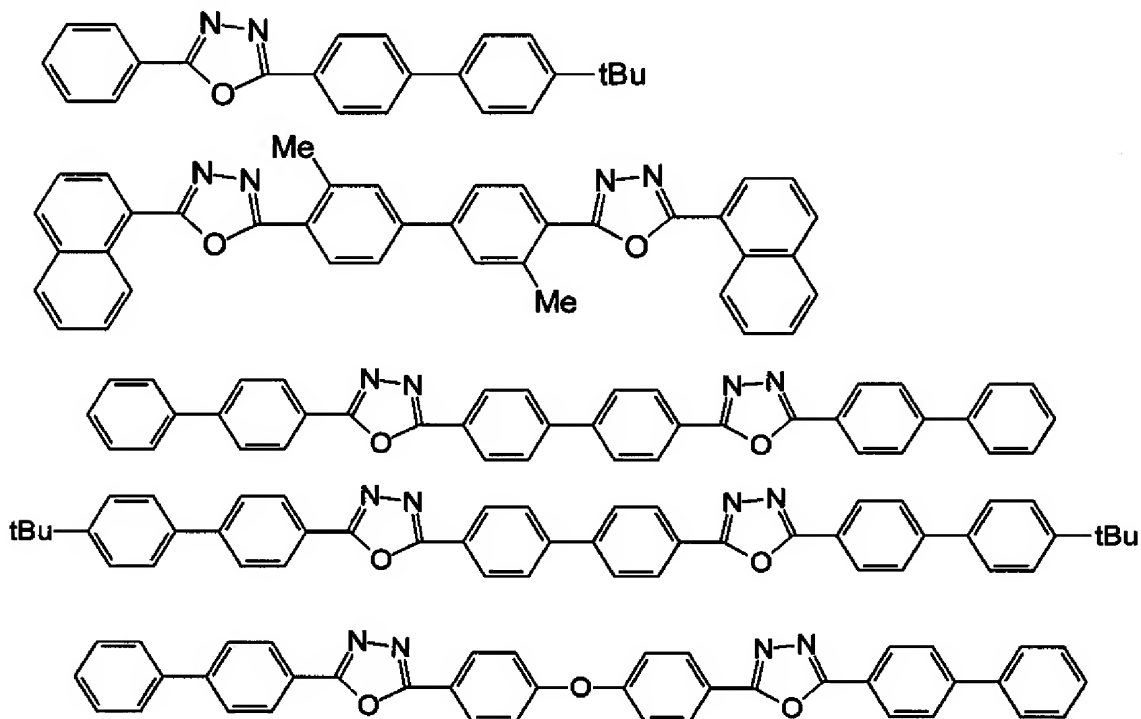


(式中、 Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{13} はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また Ar^8 , Ar^{11} , Ar^{12} は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

[0068] ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また置換基としては炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

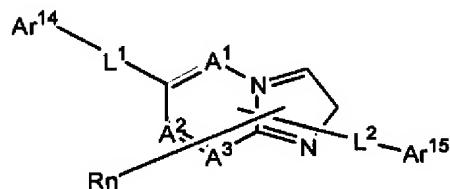
[0069] 上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のことを挙げるができる。

[化6]



[0070] 下記式で表される含窒素複素環誘導体

[化7]



(式中、 A^1 — A^3 は、窒素原子又は炭素原子である。

R は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜20のハロアルキル基、炭素数1〜20のアルコキシ基であり、 n は0から5の整数であり、 n が2以上の整数であるとき、複数の R は互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数の R 基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

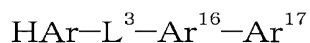
Ar^{14} は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基である。

Ar^{15} は、水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜20のハロアルキル基、炭素数1〜20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基である。

ただし、 Ar^{14} 、 Ar^{15} のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数10〜60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロ縮合環基である。

L^1 、 L^2 は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

[0071] 下記式で表される含窒素複素環誘導体



(式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数3〜40の含窒素複素環であり、

L^3 は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよい

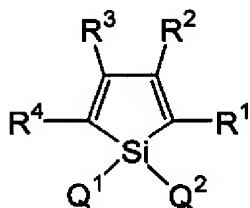
フルオレニレン基であり、

Ar^{16} は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の2価の芳香族炭化水素基であり、

Ar^{17} は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基又は、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基である。)

[0072] 特開平第09-087616号公報に示されている、下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子

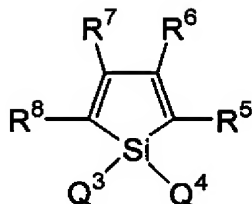
[化8]



(式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は Q^1 と Q^2 が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 R^1 〜 R^4 は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

[0073] 特開平第09-194487号公報に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

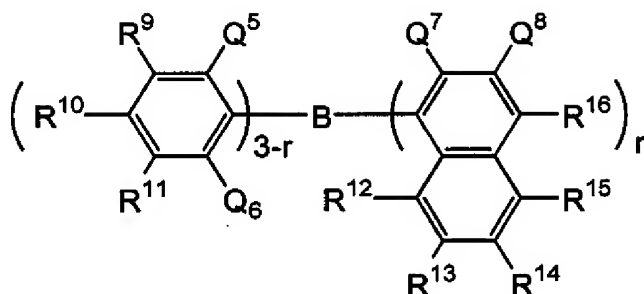
[化9]



(式中、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は Q^3 と Q^4 が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、 R^5 〜 R^8 は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である(但し、 R^5 及び R^8 がフェニル基の場合、 Q^3 及び Q^4 は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 R^5 及び R^8 がチエニル基の場合、 Q^3 及び Q^4 は、一価炭化水素基を、 R^6 及び R^7 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R^6 と R^7 が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 R^5 及び R^8 がシリル基の場合、 R^6 、 R^7 、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 R^5 及び R^6 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 Q^3 及び Q^4 は、アルキル基及びフェニル基ではない。))

[0074] 特再第2000-040586号公報に示されている下記式で表されるボラン誘導体

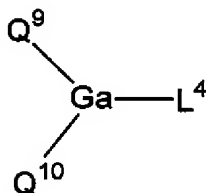
[化10]



(式中、 R^9 – R^{16} 及び Q^8 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基を示し、 Q^5 、 Q^6 及び Q^7 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基を示し、 Q^7 と Q^8 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 r は1–3の整数を示し、 r が2以上の場合、 Q^7 は異なってもよい。但し、 r が1、 Q^5 、 Q^6 及び R^{10} がメチル基であって、 R^{16} が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び r が3で Q^7 がメチル基の場合を含まない。)

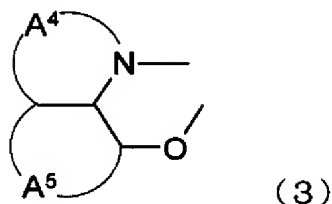
[0075] 特開平10–088121に示されている下記式で示される化合物

[化11]



(式中、 Q^9 、 Q^{10} は、それぞれ独立に、下記式(3)で示される配位子を表し、 L^4 は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^{17}$ (R^{17} は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。))又は $-O-Ga-Q^{11}$ (Q^{12}) (Q^{11} 及び Q^{12} は、 Q^9 及び Q^{10} と同じ意味を表す。))で示される配位子を表す。)

[0076] [化12]



(式中、環 A^4 及び A^5 は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である。)

この金属錯体はn型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

[0077] 上記式の配位子を形成する環 A^4 及び A^5 の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基

、ジブロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0078] (7) 電子注入層

本発明においては陰極と電子注入層の間又は陰極と発光層の間に絶縁体や半導体からなる電子注入層を設けることができる。このような電子注入層を設けることで、電流のリークを有効に防止して、電子注入性の向上が図られる。

絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等の金属化合物を単独又は組み合わせて使用するのが好ましい。これらの金属化合物の中でもアルカリ金属カルコゲナイドやアルカリ土類金属のカルコゲナイドが電子注入性の点で好ましい。好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、 CaO 、 BaO 、 SrO 、

BeO、BaS、及びCaSeが挙げられる。アルカリ金属のハロゲン化物としては、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等を挙げることができる。アルカリ土類金属のハロゲン化物としては、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0079] 電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnからなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

[0080] 電子注入層は、微結晶又は非晶質であることが好ましい。均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができるからである。

尚、2種以上の電子注入層を積層して使用してもよい。

[0081] (8)還元性ドーパント

本発明では、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有させることができる。還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質をいう。従って、還元性を有するものであれば、様々なものが用いることができる。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体等を好適に使用することができる。

好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV)等のアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0〜2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)等のルカリ土類金属が挙げられる。これらのなかで、K、Rb及びCsが好く、より好ましくは、Rb又はCsであり、さらに好ましいのは、Csである。尚、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせは特に好ましい。

[0082] (9)陰極

陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましい。具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

[0083] 陰極は、好ましくは金属酸化物を含む。

金属酸化物として、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Er}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_3$ 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 及び Sr_xCrO_3 ($x=0.2-5$) からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が挙げられる。また、金属酸化物として、 A_xMoO_3 ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2-5$)、及び $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2-5$) から選択される少なくとも1種の金属酸化物が挙げられる。

[0084] 陰極は、さらに好ましくは、電気注入性を向上するために、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される少なくとも1種の金属を含む。好適な金属としてNa、K、Cs、Mgが挙げられる。

[0085] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

発光層からの発光を陰極側から取り出す場合には、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。より好ましくは、30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

[0086] 陰極シート抵抗は $1000\ \Omega/\square$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $800\ \Omega/\square$ 、さらに好ましくは、 $600\ \Omega/\square$ である

膜厚は特に制限はないが、 $10\text{nm}-1\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $50-200\text{nm}$ である。

尚、陽極側から発光を取り出す場合には、陰極を反射電極にすることが好ましい。

[0087] (10) 絶縁層

有機ELは超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、陰極と有機物層の間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

[0088] 絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチ

ウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0089] (11)保護層

保護層は陽極を形成する際に、有機層を保護するために形成する。

通常は光の透過率が大い、Ag, Au等の金属やそれらの合金が用いられる。これら以外にも上記目的を達成するために、半導体や絶縁体を用いても良い。

[0090] 具体的には、絶縁層で例示した材料や、金属酸化物で例示した材料が好適の用いられる。半導体の例としては、CdSe, CdS, ZnS, ZnSeが挙げられる。

保護層はこれら材料を単体で用いても、またこれらを混合して用いても良い。またこれら材料に、他の用途で用いられる材料を混合して用いても良い。

保護層は光の透過率を上げるために、通常数nm〜数十nmの膜厚で形成するが、特に好ましくは1〜10nmである。

[0091] (12)金属層

陽極を形成する導電膜と保護膜の間、金属酸化物層と陽極の間、又は発光層と金属酸化物層の間に、金属層を設けることができる。

金属層は、例えば、Mg、Ag及びZrから選択される少なくとも1種を含む合金から形成される。

膜厚は特に制限はないが、0.1nm〜10 μ mが好ましく、より好ましくは1nm〜15nmである。

[0092] (13)有機EL素子の作製例

本発明の第一実施形態の有機EL素子である、基板上に陰極／電子輸送層／発光層／正孔注入層／保護層／陽極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例をあげる。

基板上に陰極材料からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10〜200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陰極を作製する。次にこ

の陰極上に電子輸送層を設ける。電子輸送層の形成は、に真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法等の方法等により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により電子輸送層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（電子輸送層の材料）、目的とする電子輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50〜450℃、真空度 10^{-7} 〜 10^{-3} torr、蒸着速度0.01〜50nm/秒、基板温度−50〜300℃、膜厚5nm〜5 μ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0093] 次に電子輸送層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スパインコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に電子輸送層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

[0094] 次にこの発光層上に正孔注入層を設ける。電子輸送層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は電子輸送層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

[0095] この正孔注入材料の上に保護層を数nm〜数十nm形成する。この保護層は様々な方法で成膜できるが、具体的には真空蒸着、スパッタリング、電子ビーム蒸着等である。真空蒸着法により保護層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする保護層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度500〜1000℃、真空度 10^{-7} 〜 10^{-3} torr、蒸着速度0.01〜50 nm/秒、基板温度−50〜300℃、膜厚1nm〜20nmの範囲で適宜選択することが好ましい。

最後に陽極を積層して有機EL素子を得ることができる。

[0096] 陽極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

[0097] 続いて、本発明の第二実施形態の有機EL素子である、基板上に陰極／電子輸送

層／発光層／正孔注入層／金属酸化物層／陽極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例をあげる。

正孔注入層の形成までは、上記第一実施形態の作製例と同様である。

正孔注入層の上に、金属酸化物層を数nm～数百nm形成する。この金属酸化物層は様々な方法で成膜できるが、具体的には真空蒸着、スパッタリング、電子ビーム蒸着等である。正孔注入層へのダメージが少ないことから、真空蒸着が好ましい。真空蒸着法により金属酸化物層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物、目的とする金属酸化物層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～500℃、真空度 10^{-7} ～ 10^{-3} torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚1nm～20nmの範囲で適宜選択することが好ましい。

金属酸化物層の上に、上述した作製例と同様にして陽極を形成する。

[0098] 尚、これまで記載してきた有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して陰極から陽極まで作製することが好ましい。

また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

[0099] 本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

[実施例]

[0100] 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

[0101] 洗浄後のガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、真空蒸着装置内に入れ、金属Alを150nm蒸着し、金属陰極を形成した。

次にこの陰極上に、電子注入層としてLiFを1nm蒸着した。

次に膜厚20nmのAlqを蒸着し成膜した。これは、電子輸送層として機能する。

[0102] 次にこの電子輸送層上に膜厚40nmの下記のH1を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記ドーパントD1を共蒸着した。蒸着比はH1:D1＝重量比40:2で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

[0103] 次にこの発光層上に膜厚20nmのN, N, N', N'-テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン層(以下「TBDB層」)を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

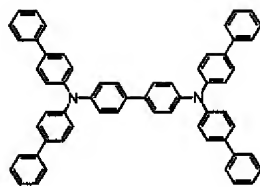
[0104] さらにこの正孔輸送層上にTBDBと三酸化モリブデンを共蒸着した。蒸着の比率はTBDB60nmに対し、三酸化モリブデンを蒸着した層が3nm成膜される蒸着速度比率で成膜した。膜の厚みは60nmであった。この膜は正孔注入層として機能する。

[0105] 次にこの正孔注入層上に、三酸化モリブデンを抵抗加熱ボートを用いて加熱し、5nm膜を製膜した。この膜は保護層に該当する。

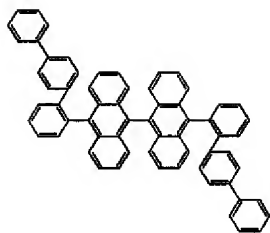
最後にIZOを室温でスパッタリングすることにより、保護膜上に150nm蒸着し、透明陽極を形成し有機EL発光素子を形成した。

[0106] この有機EL素子に10mA/cm²流すときに必要な電圧と、初期輝度1,000nitからの半減寿命を表1に示す。

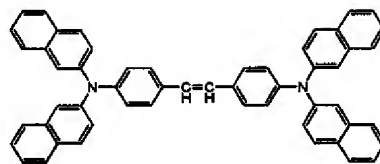
[0107] [化13]



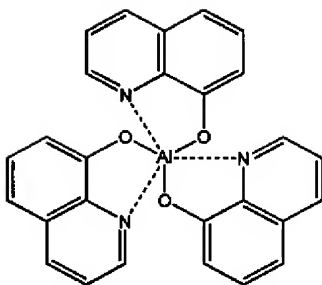
TBDB



H 1



D 1



A 1 q

[0108] 実施例2

実施例1で保護層を形成せず、正孔注入層の厚みを120nmにした以外は全く同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に10mA/cm²流すときに必要な電圧と、初期輝度1,000nitからの半減寿命を表1に示す。

[0109] 比較例1

実施例1で正孔注入層の金属酸化物を共蒸着しなかった以外は全く同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に10mA/cm²流すときに必要な電圧と、初期輝度1,000nitからの半減寿命を表1に示す。

[0110] [表1]

	駆動電圧 (@10mA/cm ²)	半減寿命 (L ₀ =1,000nit)
実施例 1	5.8 V	6,200 h
実施例 2	6.1 V	5,800 h
比較例 1	7.1 V	4,300 h

[0111] 実施例3

25mm×75mm×1.1mm厚のAg(膜厚20nm)とITO(膜厚130nm)電極付きガラス基板(ジオマテック社製)を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間、次に、電気抵抗20MΩmの蒸留水で超音波洗浄を5分間、さらに、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、電極付きガラス基板を取り出し乾燥を行った。その後、直ぐにサムコインターナショナル研究所製UVオゾン装置にて、UVオゾン洗浄を30分間行った。

[0112] 洗浄後の電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、真空引きを行い 1×10^{-5} Paに到達させた。

[0113] まず、透明電極ラインが形成されている側の面上に、電極を覆うようにして、電子注入層として、AlqとLiを、それぞれ蒸着速度0.1nm/sec、0.01nm/secにて、膜厚20nmに成膜した。

[0114] この膜上に、蒸着速度0.2nm/secで、膜厚40nmのホスト(H1)を蒸着し成膜した。このとき、同時に発光分子として、蒸着速度0.01nm/secで、ドーパント(D1)の蒸着を行った。この膜は発光層として機能する。

[0115] さらに、蒸着速度0.1nm/secで、膜厚20nmのN, N, N', N'-テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン(TBDB)層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

[0116] このTBDB層上に、蒸着速度0.1nm/secで、膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェ

ニル (TPD232) 膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。

[0117] TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に、 MoO_3 を蒸着速度 $0.02\text{nm}/\text{sec}$ で蒸着し、膜厚 10nm の層を形成した。

[0118] 次に、ITOをスパッタで蒸着速度 $0.4\text{nm}/\text{s}$ にて、膜厚 100nm に成膜した。

次に、この有機EL素子の光反射電極側を陰極にして、初期性能は電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で測定した。その結果、駆動電圧 4.5V 、 $10\text{cd}/\text{A}$ 、 $\text{CIE}_x, y = (0.16, 0.26)$ であった。

[0119] リーク電流は、逆バイアスで 5V の電圧を掛けて、その時の電流値を測定した。リーク電流は $2 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

寿命測定は、室温下で行い、定電流直流駆動で、最初に初期輝度が 3000nit のときの電流値に合わせ、連続通電を行って評価した。半減寿命は、初期輝度が半分になった時の経過時間である。半減寿命は、 2000hr であった。

評価結果を表2に示す。

[0120] 比較例2

実施例3において、 MoO_3 のかわりに、 Au を蒸着速度 $0.05\text{nm}/\text{sec}$ で膜厚 5nm で蒸着した他は同様にして有機EL素子を作製した。

初期性能は、駆動電圧 7V 、 $6.0\text{cd}/\text{A}$ 、 $\text{CIE}_x, y = (0.16, 0.25)$ であった。リーク電流は $1 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ であった。半減寿命は、 1000hr であった。

[0121] 実施例4

実施例3において、 MoO_3 の蒸着後に、 Mg と Ag を使用して、それぞれ蒸着速度 $1.5\text{nm}/\text{sec}$ 、 $0.1\text{nm}/\text{sec}$ で共蒸着することにより、膜厚 1.5nm の層を形成した他は、同様にして有機EL素子を作製した。

初期性能は、駆動電圧 5V 、 $11\text{cd}/\text{A}$ 、 $\text{CIE}_x, y = (0.15, 0.26)$ であった。リーク電流は $5 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ であった。半減寿命は、 2000hr であった。

[0122] 実施例5

実施例3において、電極付きガラス基板のかわりにガラス基板を用い、 Alq と Li を蒸着する前に、金属 Al を蒸着速度 $0.8\text{nm}/\text{sec}$ にて蒸着させ膜厚を 100nm とし、さらに、 Cs 及び MoO_x ($x=2\sim 3$)を、それぞれ蒸着速度 $0.01\text{nm}/\text{sec}$ 、 $0.1\text{nm}/\text{sec}$

で共蒸着し、膜厚1nmに成膜して陰極を形成した他は同様にして有機EL素子を作製した。

初期性能は、駆動電圧4.5V、11cd/A、CIE_x, y = (0.16, 0.26)であった。リーク電流は 3×10^{-9} A/cm²であった。半減寿命は、2000hrであった。

[0123] [表2]

	1mA/cm ² での駆動			初期輝度3,000nit での寿命測定	リーク電流 (A/cm ²)
	電圧 (V)	L/J (cd/A)	CIE _x , y	半減寿命 (h)	
実施例3	4.5	10	0.16, 0.26	2000	2×10^{-9}
比較例2	7	6.0	0.16, 0.25	1000	1×10^{-6}
実施例4	5	11	0.15, 0.26	2000	5×10^{-9}
実施例5	4.5	11	0.16, 0.26	2000	3×10^{-9}

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の有機EL素子及び有機EL表示装置は、民生用及び工業用のディスプレイ、具体的には、携帯電話、PDA、カーナビ、モニター、TV等に使用できる。

請求の範囲

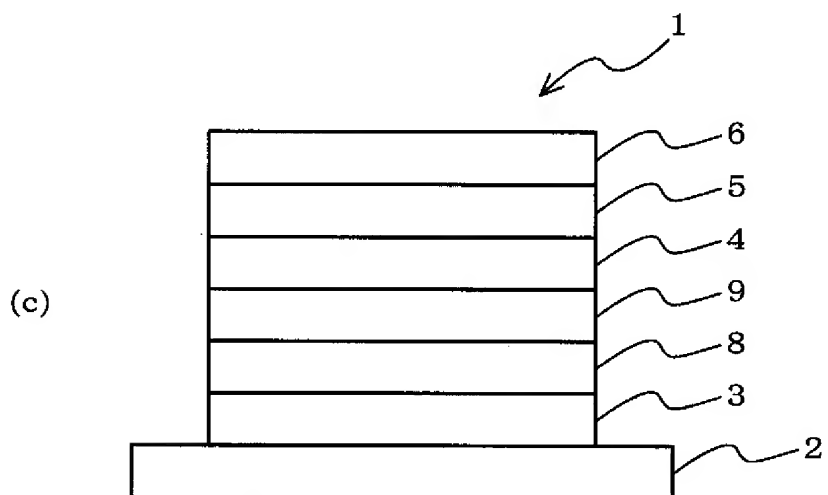
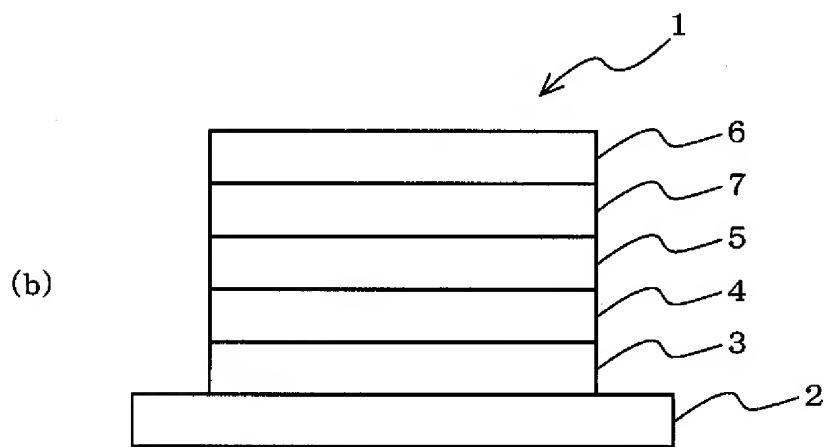
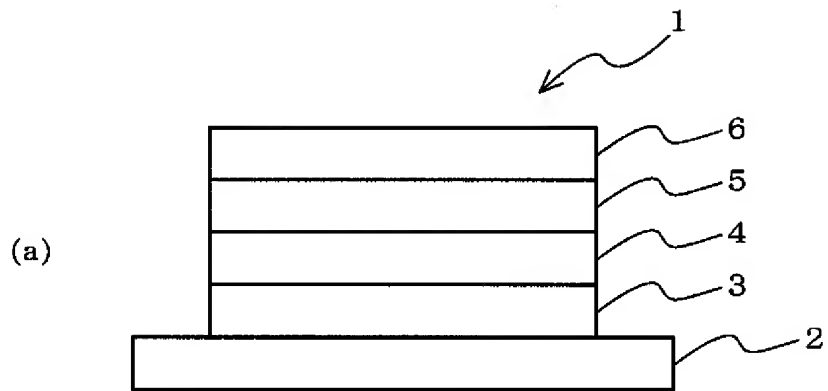
- [1] 基板上に、少なくとも陰極、発光層、正孔注入層、及び陽極をこの順に積層し、前記正孔注入層が金属酸化物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記正孔注入層の厚みが40〜1000nmである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記金属酸化物が、長期周期表3〜13属の金属の酸化物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記金属酸化物が、酸化モリブテン、酸化バナジウム、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムからなる群から選択される1種又は2種以上の金属酸化物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記正孔注入層に金属酸化物が0.01〜50atm%含まれる請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記正孔注入層と前記陽極の間に、保護層が設けられている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記保護層が、金属である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 前記保護層が、Ag、Au、又はこれらの合金である請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 前記保護層が、半導体である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記保護層が、絶縁体である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [11] 前記陰極と前記発光層の間に、絶縁層が設けられている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [12] 前記陰極と前記発光層の間、又は前記絶縁層と前記発光層の間に、電子輸送層が設けられている請求項1又は11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [13] 基板上に、少なくとも陰極、発光層、金属酸化物層及び陽極を、この順で積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [14] 前記金属酸化物層が、酸化モリブテン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化銅からなる群から選択される少なくとも1種からなる請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [15] 前記陽極が、基板側から導電膜と保護膜をこの順で積層したものである請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [16] 前記保護膜が、Si、Ge、Mg、Ta、Ti、Zn、Sn、In、Pb及びBiからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物からなる請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [17] 前記保護膜が、Mo、V、Cr、W、Ni、Co、Mn、Ir、Pt、Pd、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er及びYbからなる群から選択される少なくとも1種の元素の酸化物、窒化物又は酸窒化物からなる請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [18] 前記保護膜が光透過性である請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [19] 前記導電膜と前記保護膜の間に、金属層が設けられている請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [20] 前記金属酸化物層と前記陽極との間、又は前記発光層と前記金属酸化物層との間に、金属層が設けられている請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [21] 前記金属層が、Mg、Ag及びZrから選択される少なくとも1種を含む合金からなる請求項19又は20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [22] 前記陰極が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択される少なくとも1種の金属と、金属酸化物からなる請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [23] 前記陰極に含まれる金属酸化物が、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Er}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_3$ 、 Sr_xVO_3 、 Ca_xCrO_3 及び Sr_xCrO_3 ($x=0.2\sim5$) からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物である請求項22に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [24] 前記陰極に含まれる金属酸化物が、 A_xMoO_3 ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2\sim5$)、及び $\text{A}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2\sim5$) から選択される少なくとも1種の金属酸化物である請求項22に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [25] 前記陽極が透明電極であり、前記陰極が反射電極である請求項1又は13に記載

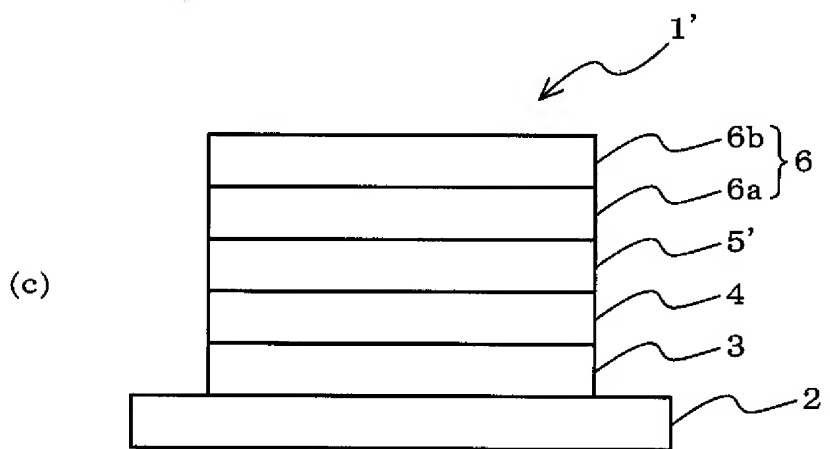
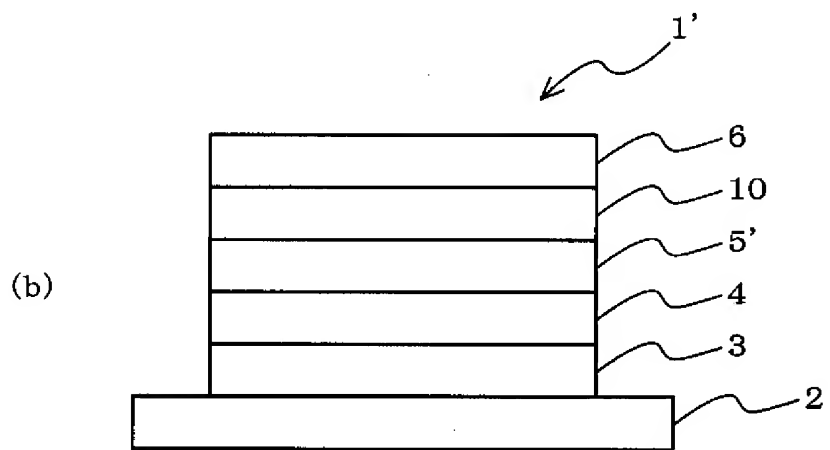
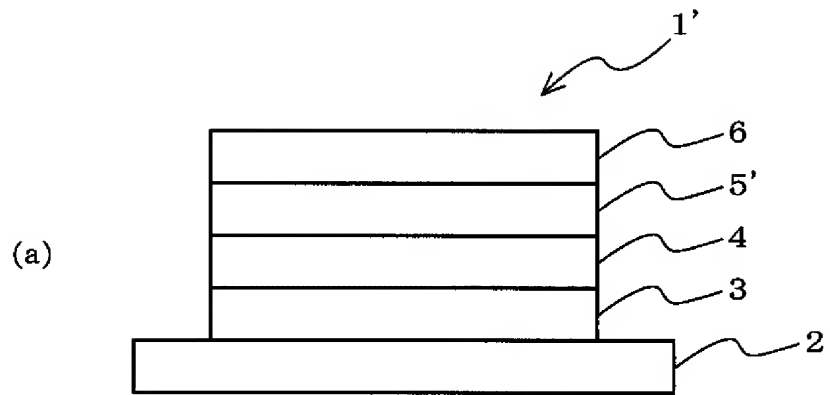
の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [26] 請求項1又は13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-290873 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-14, 22, 25
Y	JP 11-307259 A (TDK Corp.), 05 November, 1999 (05.11.99), Claim 1; Par. No. [0078] (Family: none)	1-14, 22, 25
P, A	JP 2004-349007 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims 1 to 2; Par. No. [0007] (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000862

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2005-26121 A (Fujitsu Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Par. Nos. [0040] to [0042] (Family: none)	1-12
Y	JP 11-251067 A (Junji SHIROTO, Kabushiki Kaisha Aimesu), 17 September, 1999 (17.09.99), Claim 1 (Family: none)	1-14, 22, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000862

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 15-21, 23-24
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 15 sets forth a positive electrode having a multilayer structure wherein a conductive film and a protective film are arranged in this order from the substrate side. There is, however, no substantial account of technical meaning of employing such a multilayer structure (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000862

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

in the description, and thus no meaningful scope of international search can be determined. Consequently, this claim fails to satisfy the requirement of clearness prescribed under PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/14, H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 06-290873 A (富士電機株式会社) 1994. 10. 18 全文全図 (ファミリーなし)	1-14, 22, 25
Y	J P 11-307259 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 11. 05 請求項1、段落【0078】 (ファミリーなし)	1-14, 22, 25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12.04.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

里村 利光

2 V

9314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 15-21, 23-24 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲 15 には陽極を積層構造とし基板側から順に導電膜、保護膜とした点が記載されているが、明細書には当該積層構造を採用する技術的意義について実質的な記載がないから、有意義な調査範囲を設定できない。したがって、当該請求の範囲の記載はPCT第6条における明確性の要件を欠いている。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。